Ein Beitrag zur Kenntnis des Lupinins

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Hermann Steinsiek
aus Stadthagen

MARBURG
Buchdruckerei von Joh. Hamel
1928

Von der Fakultät als Dissertation angenommen

am 3. Januar 1928.

Referent: Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. J. Gadamer.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Mai 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556031_0054

In den Lupinen, deren Bedeutung für die Landwirtschaft K. Höllwig in seiner kürzlich erschienenen Dissertation [1]) gebührend erwähnte, sind bisher folgende Alkaloide aufgefunden worden.

1. Das Lupinin $C_{10}H_{16}ON$
2. Das Spartein $C_{15}H_{26}N_2$
3. Das Rechts- und das racemische Lupanin $C_{15}H_{24}NO_2$
4. Das Oxylupanin $C_{15}H_{24}O_2N_2 + 2\ H_2O$.

Und zwar kommen Lupinin und Spartein in dem Samen und in geringer Menge auch in dem Kraute von Lupinus luteus vor, Rechtslupanin und Oxylupanin in der blauen Lupine, Lupinus angustifolius, Rechtslupanin neben wechselnden Mengen von Oxylupanin in den Samen der perennierenden Lupine, Lupinus perennis, während die Samen der weißen Lupine, Lupinus albus, ein Gemisch von Rechtslupanin und racemischem Lupanin enthalten.

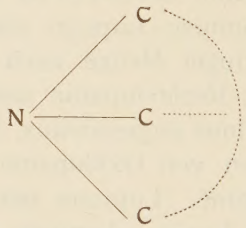
Die zahlreichen Bearbeiter des Lupinins namentlich aufzuführen, erübrigt sich, da schon K. Höllwig in seiner Dissertation[1]) die von ihnen gemachten Beobachtungen eingehend gewürdigt hat. Erwähnt sei nur, daß das Lupinin 1835 von Cassola[2]) aufgefunden und von Liebscher[3]) 1880 zum erstenmale in reinem Zustande in Form rhombischer Kristalle erhalten wurde, die zwischen 68 und 69° schmolzen.

Mein hochverehrter Lehrer, Herr Geh. Reg. Rat Prof. Dr. Gadamer hat mich gemeinsam mit K. Höllwig beauftragt, Untersuchungen über die Konstitution des

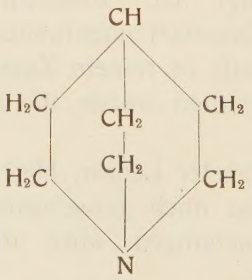
[1]) Marburg 1927.
[2]) Arch. d. Pharm. 13, S. II, 308.
[3]) Berichte d. Landw. Inst. d Univ. Halle, 2. H. 53, (1880).

Lupinins vorzunehmen, daneben aber auch Methoden ausfindig zu machen, die eine bequeme und möglichst quantitative Isolierung des Lupinins und des Sparteins aus der gelben Lupine gestatten.

Die Arbeiten von Willstätter und Fourneau[1]) erbrachten den Beweis, daß im Molekül der Base nur ein Atom Stickstoff und nur ein Atom Sauerstoff enthalten sein konnte, und daß dem Lupinin die empirische Formel $C_{10}H_{19}ON$ zukomme. Die Oxydation des Lupinins führte zu einer Säure. Es mußte also im Molekül eine primäre alkoholische Hydroxylgruppe vorliegen. Ferner erfolgte die Loslösung des Stickstoffs erst nach 3 maliger Anlagerung von Halogenalkyl. Das Stickstoffatom mußte also tertiär gebunden sein und zwei Ringe schließen.



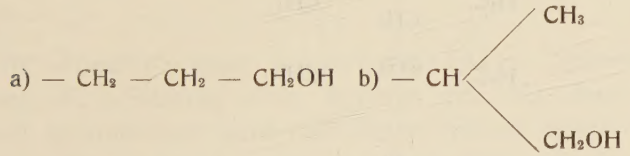
K. Höllwig ging nun von der Annahme aus, die auch in Wollfenstein 1922 S. 200 bereits aufgestellt ist, daß die beiden Ringe wahrscheinlich eine ähnliche Atomanordnung zeigen wie das Chinuclidin, dessen Konstitution W. Königs gemeinsam mit Bernhart[2]) durch die



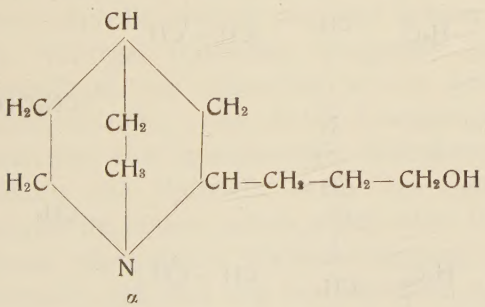
[1]) Arch. d. Pharm. 240, 335 (1902) u. Ber. 35, 1910 (1902).
[2]) Ber. 38, 3049 (1905).

Synthese bewiesen hat, zumal auch nach M. Freund und Rosenstein[1]) die erschöpfende Methylierung des Cinchonins zu einem ähnlichen Ergebnis führte.

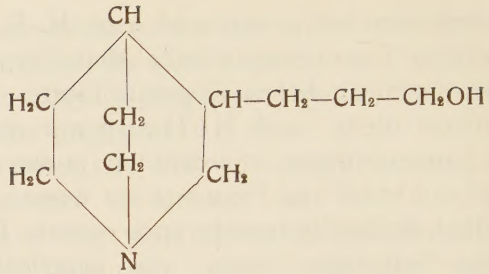
Demnach bleibt nach Höllwig nur noch der Rest C_3H_6OH unterzubringen, von dem wir ja aus den Arbeiten von Willstätter und Fourneau wissen, daß er eine primäre alkoholische Hydroxylgruppe enthält. Die Summenformel der Seitenkette kann also aufgelöst werden in $C_2H_4CH_2OH$. Diese Formel läßt nun zwei Atomgruppierungen zu, nämlich eine unverzweigte oder eine verzweigte Anordnung.



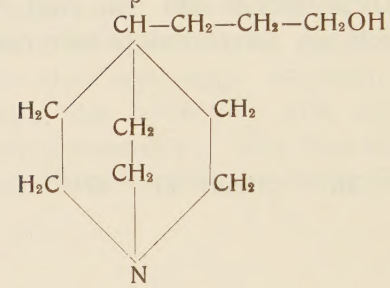
Legt man nun dem Chinuclidinring dem Lupinin zugrunde, so lehrt ein Blick auf die Formel, daß für jede der beiden in Frage kommenden Seitenketten 3 verschiedene Stellungen am Ringe möglich sind.



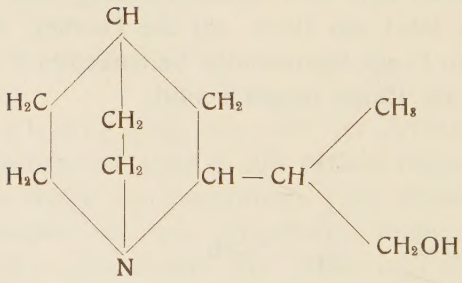
[1]) Ber. 25,880 (1890) u. Ann. d. Chem. 277 (1893).


CH
H₂C
CH₂
CH—CH₂—CH₂—CH₂OH
H₂C
CH₂
CH₂
N

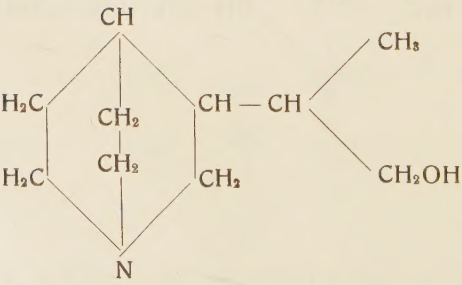
β


CH—CH₂—CH₂—CH₂OH
H₂C
CH₂
CH₂
H₂C
CH₂
CH₂
N

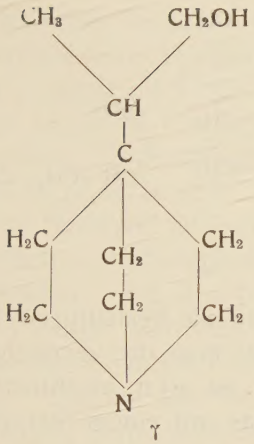
γ


CH
H₂C
CH₂
CH₂
H₂C
CH₂
CH — CH
CH₃
CH₂OH
N

α


CH
H₂C
CH₂
CH — CH
CH₃
H₂C
CH₂
CH₂
CH₂OH
N

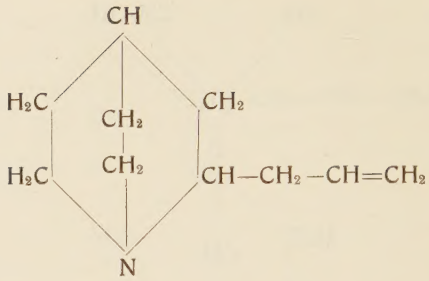
β



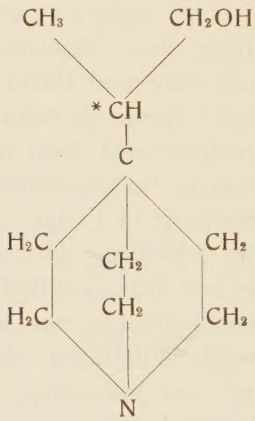
γ

Bei Annahme einer unverzweigten Seitenkette scheidet die γ-Stellung ohne weiteres aus, da dann das Molekül symmetrisch wäre und daher optisch inaktiv sein müßte, während das Lupinin ja bekanntlich optisch aktiv ist, nämlich links drehend und zwar beträgt $[\alpha]_D = 26{,}94^0$. Liegt eine unverzweigte Seitenkette vor, so kommt also nur die α- oder β-Stellung in Frage. Gegen die Annahme der Seitenkette in der β-Stellung spricht aber der Umstand, daß die Abspaltung von Halogenalkyl aus dem Jodmethylat des Lupininsäureäthylesters nur sehr schwer durchzuführen ist [1]), während Willstätter festgestellt hat [2]), daß sich die Abspaltung von Jodmethyl aus β- Aminosäuren stets sehr glatt vollzieht. Aus diesen Erwägungen heraus kann demnach für eine unverzweigte Seitenkette nur das α-Kohlenstoffatom die Haftstelle sein. Bei einer unverzweigten Seitenkette müßte jedoch unter allen Umständen Anhydrolupinin, das durch Wasserabspaltung aus dem Lupinin entstanden ist, und das bei Annahme der Seitenkette in der α-Stellung folgende Formel besitzt, optisch aktiv sein. Dies ist aber, wie die Untersuchungen K. Höllwigs ergeben haben, keineswegs der Fall.

[1]) Ber. 35, 1921 (1902).
[2]) Ber. 35, 584, 591.



Wie liegen nun die Verhältnisse bei einer verzweigten Seitenkette? Nimmt man die verzweigte Seitenkette in der γ-Stellung an, so ist ein asymmetrisches C-Atom vorhanden, nämlich das mit einem Sternchen bezeichnete. Mit

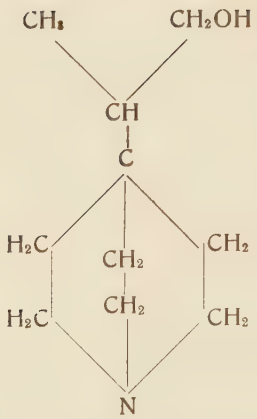


dieser Annahme steht die Tatsache in gutem Einklang, das das Anhydrolupinin optisch inaktiv ist, während ein Anhydrolupinin, das die Seitenkette in der α- oder β-Stellung trägt, noch optisch aktiv sein müßte, da es dann ja zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen würde, nämlich eins in dem Kohlenstoffatom, an dem die Seitenkette haftet, das zweite in dem tertiären Kohlenstoffatom der Seitenkette selbst. K. Höllwig entschied sich zunächst zu der Annahme, daß sich eine verzweigte Seitenkette in der γ-Stellung befinde. Und er glaubte, eine gewisse Stütze für diese

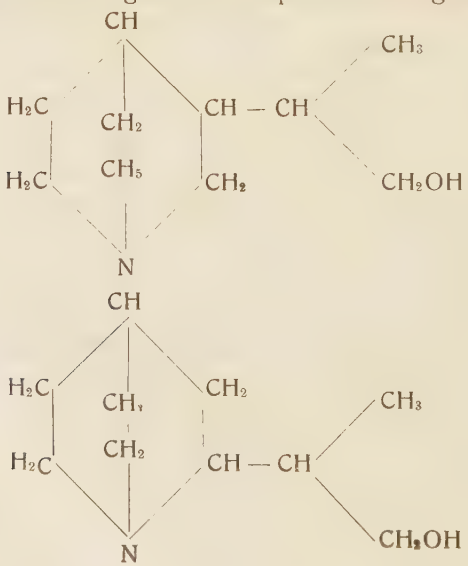
Hypothese in dem optischen Verhalten einiger von ihm dargestellten Halogenderivate des Lupinins zu erblicken, während nämlich das Lupinin selbst in 2%iger Chloroformlösung $[\alpha]_D = 23{,}52^0$ zeigt, ergab die unter gleichen Bedingungen ausgeführte Untersuchung des Bromlupinins $[\alpha]_D = 42{,}88^0$ und des Jodlupinins $[\alpha]_D = 50{,}12^0$. Die durch den Eintritt des Halogens für Hydroxyl hervorgerufene bedeutende Erhöhung der spezifischen Drehung ließ nach Höllwigs Ansicht darauf schließen, daß die primäre alkoholische Hydroxylgruppe und damit auch das eingeführte Halogen in unmittelbarer Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms sich befinden müsse. Dies ist aber wiederum nur bei Annahme einer verzweigten Seitenkette möglich.

Um diese Annahme K. Höllwigs zu stützen, fernerhin aber auch um weitere Einblicke in die Konstitution des Lupinins zu gewinnen, führte ich das Lupinin in das Jodmethylat über, das sich als dicker Kristallbrei ausschied. Sein Schmelzpunkt liegt über 255°, während die spezifische Drehung $[\alpha]_D = 9{,}50^0$ beträgt. (4%ige wässrige Lösung).

Um zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von Jodmethyl zwei verschiedene Jodmethylate entstehen — die Möglichkeit lag nahe insofern, als sich aus der alkoholischen Lösung zuerst lange große, später jedoch sternförmig angeordnete Nadeln ausschieden — kristallisierte ich das Jodmethylat fraktioniert aus Alkohol und erhielt auf diese Weise 6 Fraktionen, die aber alle dieselbe spezifische Drehung zeigten (das Nähere siehe Versuchsteil), und die weiterhin auch alle ein einheitliches Goldsalz vom Schmelzpunkt 225° lieferten. Es hatten sich also nicht zwei isomere Jodmethylate ergeben, und somit war die Annahme Höllwigs in gewisser Weise gestützt, denn nimmt man die Seitenkette in der γ-Stellung an, so durfte nicht mit einem Auf-



treten von 2 isomeren Jodmethylaten gerechnet werden, denn es wäre dann nicht zu verstehen, daß durch die Methylierung optisch isomere Verbindungen entstehen könnten. Allerdings ist auch bei der Annahme einer verzweigten Seitenkette in der α oder β-Stellung des Auftreten solcher Verbindung nicht zu erwarten, da auch hier bei Zugrundelegung des Chinuclidinrings noch 2 Wertigkeiten des Stickstoffs durch gleiche Komponenten abgesättigt sind.



Ein gänzlich unerwartetes Ergebnis zeitigte jedoch die vor mir vorgenommene Untersuchung der Lupininsäure. Ihre Darstellung geschah nach den Angaben von Willstätter und Fourneau[1]), die die Lupininsäure als eine, wenn auch schwer zur Kristallisation zu bringende Säure beschreiben, deren Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen bei 255° liegt. Das von Willstätter und Fourneau, angegebene Reinigungsverfahren zur Gewinnung der reinen Lupininsäure aus dem Rohprodukt führte zu keinem guten Ergebnis. Die erhaltene Lupininsäure bildete zum größtenteil einen braunroten Sirup, in dem sich ganz geringe kristallinische Anteile befanden. Dieser auffallende Befund stand im Gegensatz zu den Angaben von Willstätter und Fourneau und zwang, zur Gewinnung der reinen Säure einen anderen Weg einzuschlagen. Ein Versuch durch Lösen des Rohprodukts in wenig Alkohol und Zugabe von viel Aceton zur reinen Säure zu gelangen, führte zwar zur Abschneidung von reiner Säure, aber nur in der geringen Ausbeute von nicht ganz 5 %. Deshalb wurde versucht, über den Methylester zu einer reinen Säure zu gelangen, aber auch hier dieselbe äußerst geringe Ausbeute. Nun strich ich den Kristallbrei auf einem Tonteller aus, nahm die Kristalle ab und löste sie in wenig Alkohol. Diesen überschichtete ich im verschlossenen Gefäß mit Aether. Nach einiger Zeit fiel die Lupininsäure vollkommen wie auch in guten Kristallen aus. Als ich nun versuchte, auch den sirupösen Anteil auf dieselbe Weise zur Kristallisation zu bringen, mißlang der Versuch vollkommen. Dies merkwürdige Verhalten legte den Gedanken nahe, daß hier mindestens zwei verschiedene Körper vorliegen, nämlich einmal die kristallisierende Lupininsäure und dann die sirupartige Masse, die man möglicherweise als ein Produkt der weitergehenden Oxydation auffassen konnte. Der Verdacht wurde noch gestärkt, als der mit Tierkohle entfernte Sirup kein Drehungsvermögen erkennen ließ. Ein aus dem sirupartigen Körper dargestelltes Goldsalz zeigte den Schmelzpunkt 184°. Diesen Schmelzpunkt hatte annähernd

[1]) Ber. 35, 1918.

auch das Goldsalz der Lupininsäure, das nach meinen Feststellungen bei 182° schmilzt. Bei der fraktionierten Fällung wurde jedoch in der vierten Fraktion ein zuerst ölig ausfallendes Goldsalz vom Schmelzpunkt 180° erhalten. Der Mischschmelzpunkt der Goldsalze der ersten und der vierten Fraktion ergab nun aber eine Depression von 25°. Dies deutete wiederum daraufhin, daß neben der von Willstätter erhaltenen Lupininsäure noch ein anderer Körper zugegen war, dem es auch zuzuschreiben war, daß die Lupininsäure nicht kristallisierte. Da nun möglicherweise dieser Körper auch durch zu langes Erhitzen mit Chromsäure entstanden sein konnte, verkürzte ich bei einem zweiten Versuch die Dauer des Kochens mit Chromsäure auf eine halbe Stunde. Der Erfolg war, daß zwar ein Teil der Lupininsäure gut kristallisierte, erhebliche Mengen aber auch jetzt nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Wie ein Vorversuch gelehrt hatte, besaß Lupininsäure-Chlorhydrat ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen. Ich nahm daher den sirupösen Rückstand mit Alkohol auf und machte ihn mit alkoholischer Salzsäure schwach sauer. Auf diese Weise gelang es, dreiviertel der sirupösen Masse als Chlorhydrat zur Kristallisation zu bringen. Das Goldsalz dieses Anteiles hatte den Schmelzpunkt 183—184°. Das letzte Viertel des sirupösen Rückstandes jedoch war unter keinen noch so sorgfältig ausgewählten Bedingungen selbst bei wochenlangem Stehen kristallisierbar. Lag in dem Teil des sirupösen Rückstandes, der nur als Chlorhydrat zur Kristallisation zu bringen war, Lupininsäure vor, so mußte sich aus dem Chlorhydrat die freie Lupininsäure gewinnen lassen. Zu diesem Zwecke stellte ich nunmehr mittels Silbersulfat und darauf folgenden Aequilibrierens mit Barytlauge wieder die freie Säure dar, die nun aber ganz andere Eigenschaften zeigte, wie bei Lupininsäure zu erwarten war. Sie kristallisierte nicht, wurde zwar nach langem Stehen im Vacuumexsikkator harzig und zuletzt auch fest, zog aber an der Luft begierig Feuchtigkeit

an. Auf ihr optisches Verhalten untersucht, erwies sie sich als inaktiv im Gegensatz zu der als reine Säure kristallisierten Lupininsäure, die, wie ich festgestellt hatte, die spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 30{,}79^0$ zeigt. Es war also auch bei dieser zweiten Oxydation derselbe Körper entstanden wie bei dem ersten Versuch, bei dem die Kochdauer länger ausgedehnt war. Zur weiteren Charakterisierung untersuchte ich nunmehr das optische Verhalten der Chlorhydrate der beiden Oxydationsprodukte, nämlich der schon als freie Säure kristallisierenden Lupininsäure und fand die spezifische Drehung des Chlorhydrates zu $[\alpha]_D = + 64{,}25^0$ und der sirupösen, nicht kristallisierten Säure, die ich nach Trennung von dem kristallisierten Abteil als Chlorhydrat zur Kristallisation gebracht hatte, und fand hier die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -10{,}25^0$.

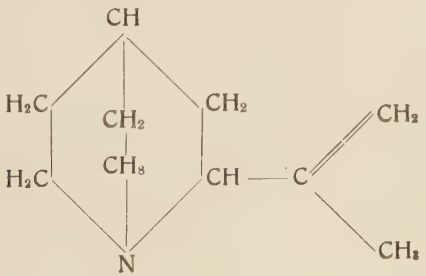
Die nächste Aufgabe war nun die, festzustellen, lag in dem nur als Chlorhydrat kristallisierenden Körper eine Lupininsäure vor, oder handelte es sich um ein weitergehendes Abbauprodukt, das bei der Oxydation entstanden war. Zu diesem Zwecke führte ich eine große Anzahl Analysen, sowohl Chlor-, als auch Gold-, Kohlenstoff-, Wasser- und Stickstoffanalysen aus. Sie ergaben einwandfrei, daß das salzsaure Salz einer Lupininsäure vorliegen mußte. Damit ist festgestellt, daß zwei isomere Lupininsäuren, die sich durch ihr physikalisches Verhalten weitgehend unterscheiden, bei meinen Oxydationsversuchen entstanden sind. Die leicht kristallisierbare Säure, die ich mit Lupininsäure A bezeichnen will, schmilzt bei 255° und besitzt die spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 30{,}79^0$. Im Gegensatz dazu ist die Lupininsäure B schwer kristallisierbar, stark hygroskopisch, hat einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 130—170° und zeigt in 2%iger Lösung keine wahrnehmbare Drehung. Daß die Säure B trotzdem optisch aktiv und die optische Aktivität nur so gering ist, daß sie sich, wenigstens in der von mir angewandten Konzentration, der Beobachtung entzieht, geht daraus hervor, daß das aus ihr

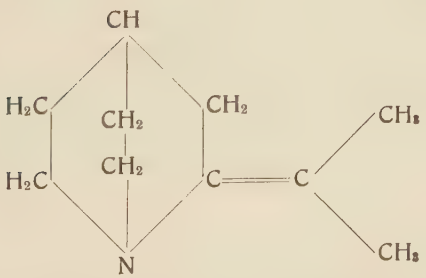
hergestellte Chlorhydrat die Drehung $[\alpha]_D = -9{,}85^0$ zeigt. Die Verschiedenheit der beiden Lupininsäuren geht auch weiterhin aus dem Verhalten der aus den beiden Säuren hergestellten Salze hervor. Während nämlich das Goldsalz der Lupininsäure A als schwerer, öliger Tropfen aus der Lösung ausfällt und erst nach einigem Stehen fest wird, kristallisiert das Goldsalz der Lupininsäure B leichter. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes der Lupininsäure A liegt bei 182°, der der Säure B bei 183—184°. Der Mischschmelzpunkt zeigt eine starke Depression, er liegt bei 155°. Das Pikrat der Lupininsäure A kristallisiert in kleinen platten Nadeln, die den Schmelzpunkt 205—206 haben, dagegen schmilzt das Pikrat der Lupininsäure B bei 162—163°. Die Kristalle bestehen hier aus kleinen spitzen Nadeln. Der Mischschmelzpunkt der beiden Pikrate liegt zwischen 155—156°.

Wie ist nun die Tatsache, daß bei der Oxydation des Lupinins zwei optisch-isomere Lupininsäuren entstanden sind, die sich aber nicht als Antipoden gegenüberstehen, zu erklären? Und steht Höllwigs erste Annahme einer verzweigten Seitenkette in der γ-Stellung mit diesem Befund in Uebereinstimmung?

Zunächst gehe ich auf die zuletzt aufgeworfene Frage ein. Die von Höllwig erörterte Möglichkeit, daß sich die verzweigte Seitenkette in der γ-Stellung befindet, stand zwar mit der optischen Inaktivität des Anhydrolupinins in bester Uebereinstimmung, da diese Atomgruppierung nur ein optisch aktives Kohlenstoffatum aufweist. Daß dieses Kohlenstoffatom bei der Abspaltung von H_2O symmetrisch wird, ist aus der Formel ohne weiteres verständlich. Das Auftreten von zwei optisch aktiven, nicht antipodischen Lupininsäuren aus einem allem Anschein nach einheitlichen Ausgangmaterial ist aber nur dann zu erklären, wenn minedestens zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn erstens die Seitenkette verzweigt ist und sie zweitens nicht

in der γ-Stellung steht, wie es Höllwig zuerst annahm. Bei Annahme des Chinuclidinringes als Grundskelett bleibt demnach nunmehr als Haftstelle für die verzweigte Seitenkette nur noch α- oder β-Stellung übrig, von denen die α-Stellung wohl die wahrscheinlichere ist, denn die Beständigkeit der Jodmethylate spricht ja gegen die β-Stellung. Die von Höllwig beobachtete Tatsache, daß das Anhydrolupinin optisch inaktiv ist, braucht mit dieser Annahme nicht im Widerspruch zu stehen. Erkennt man nämlich der Doppelbindung die Fähigkeit zu, ihre ursprüngliche Lage zu wechseln und zu dem asymmetrischen kernständigen Kohlenstoffatom hinzuwandern, so erklärt sich die optische Inaktivität des Anhydrolupinins ohne weiteres, da ja nunmehr auch das kernständige Kohlenstoffatom symmetrisch geworden ist.

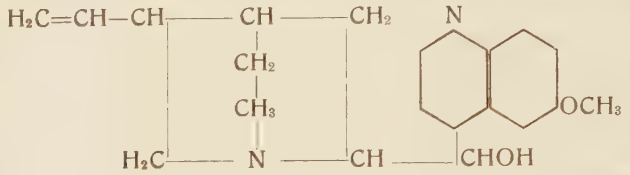




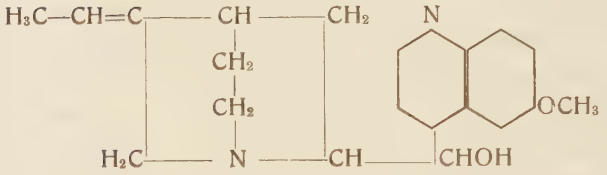
Diese Annahme findet eine Stütze in einer kürzlich erschienenen Arbeit von J. Suszko[1]), in der dieser nachweist, daß eine Wanderung der Doppelbindung zum Kern

[1]) Bull. internat. akad. pololn. des Cciencet. et lettres 1925, 129—151.

stattfinden kann. Nach den Untersuchungen dieses Forschers unterscheiden sich Chinin und β-i-Chinin nur durch die Lage der Doppelbindung im Sinne nachstehender Formel.



Chinin

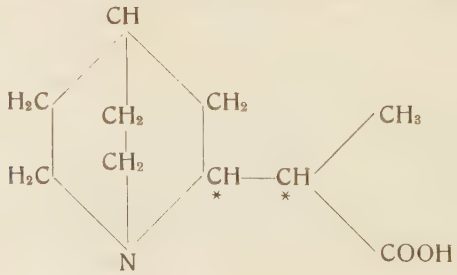


β-i-Chinin.

Auf die weiteren Versuche K. Höllwigs, die Natur der Seitenkette zu beweisen, brauche ich nicht weiter einzugehen, zumal da ein eindeutiges Ergebnis nicht erzielt wurde. (Einzelheiten siehe Inaug. Diss. Marburg 1927).

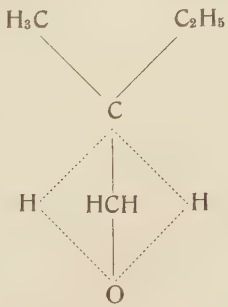
Wie ist nun das Auftreten der beiden optisch aktiven Lupininsäuren zu erklären? Nach dem Stande der bisherigen Erforschung der Konstitution des Lupinins ist es nicht ganz einfach, a priori eine einleuchtende Erklärung für diese Erscheinung zu finden. Immerhin lassen die folgenden Ausführungen eine Deutung zu.

Bei der Annahme einer verzweigten Seitenkette in der α-Stellung weist die Lupininsäure zwei optisch aktive Kohlenstoffatome auf. Das am asymmetrischen Kohlenstoffatom



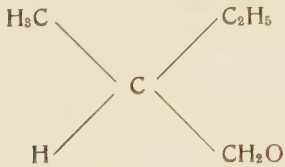
der verzweigten Seitenkette haftende Wasserstoffatom sitzt an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom und ist aus diesem Grunde besonders aktionsfähig, d. h. gelockert. Außerdem steht es in der Nachbarschaft der Carboxylgruppe, von der wir ja wissen, daß sie einen lockernden Einfluß auf benachbarte Wasserstoffatome ausübt. Es ist daher wohl verständlich, daß beim Erhitzen die Lockerung bis zur elektrolytischen Dissoziataion gesteigert werden kann, sodaß beim Erwärmen dieses Kohlenstoffatom racemisiert wird. Zur Darstellung der Lupininsäure wird längere Zeit zum Sieden erhitzt.

Liegen nun solche Verhältnisse bei der Lupininsäure vor, dann steht zu erwarten, daß bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Lupinin (hier haben wir an Stelle der Carboxylgruppe die primäre alkoholische Hydroxylgruppe), also bei der Alkoholatbildung auch Recemisation eintritt, indem hier ein ähnlicher Fall vorliegt, wie ihn J. Gadamer in seiner großen Arbeit über die Racemisation der Tropasäure[1]) beim optisch aktiven Amyalkohol anführt. Bei diesem wird das am tertiären Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoffatom unter dem Einfluß der Hydroxylgruppe gelockert, sodaß dieses Wasserstoffatom nach dem Hydroxylsauerstoff Valenzlinien splittert. Daraus folgt nun weiter, daß der Wasserstoff der Hydroxylgruppe nach dem tertiären Kohlenstoff Valenzlinen splittern muß. Den Grenzzustand, der erst beim Erhitzen erreicht wurde, gibt folgendes Formelbild wieder. Bei der Rückkehr zur ge-

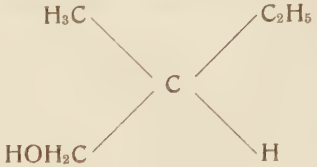


[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 87, S. 387.

wöhnlichen Formel beim Abkühlen entstehen nun zwei enantiomorphe Verbindungen von den Formeln a und b.



a



b

d. h. es tritt Racemisation ein.

In der Tat konnte ich beim Lupinin durch 3 tägiges Kochen einer benzolischen Lösung mit metallischem Natrium am Rückflußkühler die Abscheidung eines rotbraunen Körpers von gelatinöser Konsistenz erzielen, der von dem in der benzolischen Lösung verbliebenen Anteil verschieden war.

Die Aufarbeitung des in der benzolischen Lösung verbliebenen Anteiles führte zu einer gelbbraunen kristallinischen Masse, die durch fraktionierte Kristallisation der Goldsalze in zwei im Schmelzpunkt verschiedene Anteile getrennt werden konnte, von denen die Goldsalze der ersten Anteile ihren Schmelzpunkt über 200° hatten und, in die freie Base übergeführt, die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -17{,}1^0$ aufwiesen, während die Goldsalze der letzten Anteile einen Schmelzpunkt unter 200° hatten und, in die freie Base zerlegt, die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +10{,}14^0$ zeigten. Der gelatinös abgeschiedene Teil hatte nach seiner Reinigung in wässriger Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +11{,}8^0$. Ein kristallisierendes Goldsalz war von ihm trotz aller Mühe nicht zu erhalten. Die Einwirkung von metallischem Natrium hatte mithin zur Bildung zweier optisch aktiver, jedoch in der Drehungsrichtung und Größe verschiedener, also diastereomerer Körper geführt. Die Goldbestimmungen der beiden Fraktionen der aus den in der Benzollösung verbliebenen Anteile gebildeten Goldsalze ergaben denselben Goldwert, nämlich 38,5%, während ihre Schmelzpunkte weitgehend differierten. Der Schmelzpunkt der ersten Fraktionen lag bei 209— 212°, der der anderen

Fraktionen bei 123—127°. Dagegen konnte, wie schon gesagt, von dem gelatinös ausgeschiedenen, offenbar sehr unreinen Anteil ein kristallisierendes Goldsalz nicht erhalten werden.

Das Verhalten bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Lupinin spricht für die Annahme der verzweigten Seitenkette und gibt auch eine Erklärung für die Bildung der beiden optisch verschiedenen Lupininsäuren.

K. Höllwig legte dem Kerngerüst des Lupinins die Struktur eines Chinuclidinringes zugrunde und begründete diese Ansicht mit den Ergebnissen der von Willstätter und Fourneau durchgeführten erschöpfenden Jodalkylierung, jedoch gelang es ihm nicht, irgend einen Beweis für die Existenz des Chinuclidinringes zu erbringen. Ich hoffte, durch die pyrogene Zersetzung der Lupininsäure zu Abbauprodukten zu gelangen, die evtl. Anhaltspunkte für die Struktur des stickstoffhaltigen Ringes bieten könnten.

Die im Wasserstoffstrom vorgenommene Zersetzung ging bei einer Temperatur von 350—400° von statten. Die Zersetzungsprodukte wurden in salzsäurehaltigem Alkohol aufgefangen. Aus diesem Anteil konnte durch fraktionierte Fällung mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure in geringer Ausbeute ein amorphoes Goldsalz isoliert werden. Nach vieler Mühe gelang es auch, einen Teil dieses Goldsalzes in kristallinischem Zustande zu erhalten. Jedoch erwies sich das Goldsalz als stark hygroskopisch. Die Goldbestimmung ergab 41,3%, woraus sich für die freie Base eine Molekulargröße von 137 berechnet ($C_9H_{17}N = 139$). Ein Platinsalz oder ein Pikrat herzustellen, gelang nicht.

Nunmehr versuchte ich, die CO_2 Gruppe aus der Lupininsäure durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit Eisessig im evakuierten Bombenrohr abzuspalten. Zunächst dehnte ich die Einwirkung auf 5 Stunden bei einer Temperatur von 180—200° aus, ohne daß eine Veränderung des Rohrinhaltes eintrat. Auch bei einer Erhöhung der Temperatur auf 220—240° bei gleicher Zeitdauer war der

Erfolg der gleiche. Wurde dagegen die Temperatur auf 240—260° erhöht, so fand eine Zersetzung statt. Zwar konnte aus der salzsauren Lösung durch Schütteln mit Aether ein Reaktionsprodukt entzogen werden, das nach dem Reinigen ein amorphes Goldsalz lieferte, aber unter keinen Umständen kristallisierte. Auch gelang es nicht, ein Prikrat davon herzustellen. Die aus alkalischer Lösung ausschüttelbaren Anteile lieferten weder ein Goldsalz noch ein Prikrat. Wenn die Versuche auch zu keinem faßbaren Abbauprodukt führten, so zeigten sie doch, daß die CO_2-Gruppe nur sehr schwer aus der Lupininsäure abzuspalten ist.

Versuche durch Dehydrierung der Lupininsäure mit Hilfe von Merkuriacetat zu einem faßbaren Oxydationsprodukt zu gelangen, scheiterten. Die Oxydationsprodukte bildeten eine schmutzig-braunrote Masse, die allen Kristallisationsversuchen trotzte.

Einen zweiten Weg, Einblick in die Ringstruktur des Lupinins zu gewinnen, bot der Hofmannsche Abbau. Schon Willstätter hatte diesen Weg gemeinsam mit Fourneau beschritten[1]). Er konnte eine dreimalige Anlagerung von Jodalkyl feststellen und schloß daraus, daß das Stickstoffatom tertiär und bizyklisch gebunden sei. Es gelang den beiden Forschern jedoch nicht, bei dem Hofmannschen Abbau zu faßbaren kristallisierten Produkten zu gelangen. Daher versuchte ich, durch geeignete Aenderung der Versuchsbedingungen dieses Ziel zu erreichen. Versuche, das Methosulfat des Lupinins durch Kochen mit methylalkoholischem Kali unter Wasserabspaltung direkt in das Methyllupinin überzuführen, hatten keinen Erfolg. Es blieb daher nichts anderes übrig, als die Abspaltung der Hydroxylgruppe durch Destillation im Vacuum vorzunehmen, wie es auch Willstätter und Fourneau gemacht hatten. Das Methyllupinin entsprach den Angaben Willstätters, es bildete einen wenig gelb gefärbten

[1]) Ber. 35,1910 (1902).

Sirup von fischartigem Geruch. Zur Reinigung wurde das Methyllupinin der Destillation im Vakuum unterworfen. Hierbei beobachtete ich wiederholt, daß, nachdem etwas mehr als die Hälfte abdestilliert war, plötzlich bei konstanter Metallbadtemperatur weißliche Dämpfe auftraten und das Thermometer im Fraktionsgefäß fiel. In dem Kolben bildete sich eine rotbraune Masse, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte, die auch bei weiterer Temperaturerhöhung nicht destillierten. Das Verhalten der Gold- und Platinsalze des Methyllupinins stimmte mit den Angaben Willstätters durchaus überein. Pikrat und Perchlorat waren nicht darstellbar.

Da die Erfahrungen Willstätters und meine Ergebnisse zur weiteren erschöpfenden Alkylierung nicht lockten, versuchte ich nunmehr, durch Oxydation des Methyllupinins mit Kaliumpermanganat weitere Einblicke in die Konstitution des Lupinins zu gewinnen. Auch diesen Versuchen war kein Erfolg beschieden. Die Oxydation wurde einmal in Acetonlösung vorgenommen. Hierbei wurde so viel fein gepulvertes Kalumpermanganat zugegeben, wie einem Sauerstoffverbrauch von drei Atomen entsprach. Oxydationsprodukte, insbesondere ein Aldehyd, das ich zu fassen hoffte, konnten nicht isoliert werden. Als ich nun die Zugabe von Kaliumpermanganat bis zu einem Verbrauche von insgesamt 5 Sauerstoffatomen fortgesetzt hatte, unterbrach ich die Oxydation. Ich konnte aber auch jetzt kein Oxydationsprodukt, weder aus der eingeengten Acetonlösung, noch aus dem wässrigen Braunsteinauszug isolieren mit Ausnahme geringer Menge Oxalsäure.

Nunmehr oxydierte ich in wässriger Lösung das schwefelsaure Salz des Methyllupinins unter Eiskühlung. Nach Zugabe einer Kaliumpermanganatmenge, die fünf Sauerstoffatomen entsprach, trat eine merkliche Verlangsamung im Oxydationsverlaufe ein. Ich unterbrach daher die Oxydation und versuchte, die entstandene vermeintliche Säure dadurch zu erfassen, daß ich den methylalkoho-

lischen Auszug des Oxydationsproduktes durch Einleiten von trocknem Salssäuregas und Erwärmen veresterte und den Ester mit Aether bzw. Chloroform auf der alkoholischen Lösung ausschüttelte. Die Ausbeute war jedoch derartig gering, sie betrug aus 3 g Methyllupinin nur 0,2 g, daß Zweifel in die Brauchbarkeit der Esterifizierungsmethode gesetzt wurden. Auch bei einem zweiten Versuch, bei dem die Esterbildung bei Zimmertemperatur vorgenommen wurde und die Esterabscheidung aus dem Alkohol durch Aetherzugabe erfolgte, hatte ich kein wesentlich besseres Ergebnis. Auch hier betrug bei gleicher Menge Ausgangsmaterial die Ausbeute nur 0,7 g. Die Esterifizierungsprodukte bildeten rotbraune Massen von sirupartiger Konsistenz, die weder als Platin- oder Goldsalz, noch als Pikrate oder Chlorhydrate zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Versuche, auf diesem Wege einen Einblick in die Struktur des Lupininringes zu bringen, müssen hiernach als gescheitert angesehen werden.

Erwähnt sei noch eine Eigentümlichkeit des Lupinins inbezug auf sein optisches Verhalten.

K. Höllwig glaubte beobachtet zu haben, daß die spezifische Drehung des Lupinins bei fallender Konzentration zunähme, während Behrend gerade das Gegenteil behauptet. Meine Untersuchungen bestätigen jedoch die Angaben Höllwigs. Meine im Versuchsteil angeführte Tabelle zeigt, wie mit sinkender Konzentration die Drehung des Lupinins in wässriger Lösung ansteigt. Nimmt man dagegen die Untersuchungen in Chloroformlösung vor, so bleibt die Drehung bei den verschiedensten Konzentrationen konstant (siehe ebenfalls die Tab. im Versuchsteil). Eine Erklärung für diese Erscheinung dürfte wohl die sein, daß das Lupinin sich in wässriger Lösung ähnlich wie Ammoniak verhält, das ja hierbei bekanntlich einen Gleichgewichtszustand von $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4 + OH$ liefert. Der Dissoziationsgrad ist abhängig von der Konzentration. In ganz analoger Weise dürfte sich in der

wässrigen Lösung des Lupinins ein Gleichgewichtszustand zwischen Lupinin und Lupininiumhydroxyd und dessen Ionen einstellen und zwar in verdünnter Lösung zugunsten der Gleichung von links nach rechts. Daß Lupininiumhydroxyd und Lupininium-Ion ein höheres Drehungsvermögen besitzen können als Lupinin, ist durchaus verständlich.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Lupinins.

Die Deutsche Lupinengesellschaft hatte in freundlicher Weise einige Zentner geschälter Lupinensamen zu den Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

1) Aus ihnen gewann ich gemeinsam mit K. Höllwig die Alkaloide nach einem von der Deutschen Lupinengesellschaft vorgeschlagenen Verfahren, das in folgendem kurz beschrieben sei.

Ein Zentner geschälter Lupinensamen wurde in großen Bottichen 3 Stunden lang bei 70° mit Wasser ausgezogen. Um die Temperatur dauernd genau bei 70° zu halten, wurde mittels einer Metallschlange, die viele kleine Oeffnungen hatte, Wasserdampf in das Wasser eingeleitet. Die Flüssigkeit wurde abgelassen und der Vorgang nochmals bei 60° und 3½ h Dauer wiederholt. Die Auszüge wurden vereinigt und im Dampfbade zu einem dickflüssigen Extrakt eingedampft. Die Lupinensamen wurden darauf mit 4%iger Natriumchloridlösung 2½ Stunden lang bei 40° ausgezogen. Es folgte nun wieder ein Bad mit Wasser bei einer Temperatur von 60° und 1½ Stunden Dauer, diesem ein gleiches von 2½ Stunden Dauer ebenfalls bei 60°. Zuletzt wurden die Samen mit einer 2%igen Natriumchloridlösung bei 40° zwei Stunden lang extrahiert. Die letzten 4 Auszüge wurden ebenfalls vereinigt und im Dampfbade zu einem dickflüssigen Extrakt eingedampft. Die Lupinensamen waren hiernach, wie die Untersuchung nach dem Verfahren von Beckel-Gaze zeigte, alkaloidfrei.

Sie wurden, um sie von dem Salzgehalt zu befreien und somit für Futterzwecke brauchbar zu machen, mehrere Male mit Wasser abgespült. Die Weiterverarbeitung des Extraktes führte zuerst zu Schwierigkeiten, da beim Ausschütteln der Extrakte mit Chloroform nicht trennbare Emulsionen entstanden. Der Versuch, aus dem Extrakt durch Zusatz von Gips eine bröckelige Masse zu machen, die sich leicht extrahieren ließ, mißlang. Dagegen war es möglich, durch Vermischen des Extraktes mit reichlichen Mengen Sand eine körnige Masse zu bekommen, die sich extrahieren ließ. Da die Menge des zu extrahnierenden Extraktes (ungefähr 45 Ltr.) bei der in dem Institut vorhandenen Apparatur aber zu groß war, konnte diese Methode für die gesamte Menge Extrakte nicht durchgeführt werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde nun folgende Methode als brauchbar erkannt, wenngleich auch dabei noch oft unerwartete Schwierigkeiten dadurch entstanden, daß trotz vollkommen gleicher Behandlungsweise Emulsionen auftraten, die sich nur schwer trennen ließen.

Ein Ltr. des Extraktes, das aus den Auszügen mit reinem Wasser herrührte, wurde in einem großen Scheidetrichter, nachdem es mit Natronlauge alkalisch gemacht war, mit der gleichen Menge Alkohol kräftig durchgeschüttelt. Hierbei schied sich das Extrakt flockig ab. Darauf wurde so viel Chloroform zugegeben und vorsichtig durchgeschüttelt, daß sich das Chloroformalkoholgemisch klar unten absetzte. Wir benötigten dazu durchschnittlich 1¼ Ltr. Chloroform. Diese Ausschüttelung wurde noch zweimal wiederholt, wobei beobachtet wurde, daß bei einer zweiten Ausschüttelung weniger Alkohol zugesetzt zu werden brauchte, und daß bei der dritten Ausschüttelung der Alkohol ganz fehlen konnte. Nach der dritten Ausschüttelung war das Extrakt alkaloidfrei. Das Extrakt, das von den Auszügen mit Natriumchloridlösung und Wasser stammte, wurde in gleicher Weise ausgeschüttelt. Es zeigte sich hierbei, daß dieses Extrakt noch leichter Emulsionen beim

Ausschütteln bildete. Es war deshalb erforderlich, bei diesem Teile noch größere Mengen Ausschüttelungsingredienzien, vor allem Alkohol, zu nehmen. Die Chloroformalkoholauszüge wurden vereinigt. Nachdem das Chloroform und der Alkohol fraktioniert abdestilliert war, hinterblieb ein graubraunes zähflüssiges Extrakt. Dieses wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und dann 2 mal mit Aether stark durchschüttelt, um Fette und evtl. Bitterstoffe zu entfernen. Das Extrakt wurde nunmehr wieder stark alkalisch gemacht, mit Chloroform unterschichtet und $^3/_4$ Stunden lang auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erhitzt, um ihm durch das siedende Chloroform die Alkaloide zu entziehen. Der Prozeß mußte zweimal wiederholt werden, bis die Extrakte alkaloidfrei waren. Dabei ist darauf zu achten, daß die Extrakte stets alkalisch bleiben. Die Chloroformauszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Chloroforms eine dunkelbraune sirupartige Masse. Sie wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Hieraus schied sich, nachdem der Aether auf eine kleine Menge eingeengt war, ein Kristallbrei ab, der von einem dunkelroten Sirup durchsetzt war. Er wurde mit Petroläther ausgeschüttelt. Dabei ging der größte Teil in Lösung, während ein Teil ungelöst blieb. Aus dem Petroläther schieden sich, nachdem der Hauptteil abdestilliert war, rotbraune Kristalle ab. Diese wurden durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Wir erhielten so in fast weißen Kristallen Lupinin, das den Schmelzpunkt 69—70° hatte. Der im Petroläther unlösliche Anteil und der bei dem Umkristallisieren aus Petroläther nicht kristallinisch erhaltene Teil, der neben Lupinin in der Hauptsache Spartein enthält, wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und nach dem Schmidt-Berendschen Verfahren[1]) mit Quecksilberchlorid versetzt, um durch Fällung des Sparteindoppelsalzes Lupinin und Spartein zu trennen. Diese Fällung wurde in 5 Fraktionen vorgenommen, um dadurch einmal eine Reinigung des Sparteins-

[1]) Archiv 1897, S. 264.

doppelsalzes zu erreichen, dann aber auch, sollten noch andere bisher nicht bekannte Alkaloide vorhanden sein, eine Trennung derselben zu bewerkstelligen. Die Fraktionen fielen wohl in verschiedenen Reinheitsgerade aus, erwiesen sich aber alle als das Quecksilberdoppelsalz des Sparteins. Die Versuche, die Fraktionen durch Umkristallisieren aus einer gesättigten Quecksilberchloridlösung zu reinigen, führten nicht zum Ziele, da zweifellos eine Reduktion des Quecksilberchlorids zu Quecksilberchlorür stattfand. Aus dem Filtrat der Fällungen kristallisierten seidig glänzende, sternförmig angeordnete Nadeln heraus, die bei 220 - 225° unter Zersetzung schmolzen, und die durch das Goldsalz als das Quecksilbersalz des Lupinins identifiziert wurden. Das Goldsalz fiel in kleinen sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198° aus.

Dieses Verfahren der Alkaloidgewinnung ist äußerst umständlich, erfordert große Apparaturen und große Mengen Alkohol-Chloroform. Weiter führt es oft zu schwer trennbaren Emulsionen. Die Ausbeute war nicht gut, nur 63 g Lupinin aus 50 kg Samen. Das entspricht nur 25% des nach dem Verfahren von Beckel-Gaze ermittelten Alkaloidgehaltes der vorliegenden Lupinen.

2. Gewinnung von Lupinin durch Extraktion der mit Ammoniak alkalisch gemachten geschrotenen Lupinensamen mit einem Gemich gleicher Teile Alkohol und Chloroform.

Die geschrotenen Lupinensamen wurden gut mit Ammoniak durchfeuchtet und auf einem Sieb, das mit Filtrierpapier bedeckt war, um ein Durchfallen der zerkleinerten Samen zu verhindern, in eine fest verschließbare Extraktionsblase gebracht, die mit Wasserdampf zu heizen war. Darauf wurde so viel Alkohol-Chloroformgemisch zugegeben, daß die Samen gut bedeckt waren. Nun wurde die Blase fest verschlossen und solange Wasserdampf durch den äusseren Mantel der Blase geleitet, bis das Alkoholchloroformgemisch eben anfing zu destillieren. Darauf wurde die Heizung abgestellt. Nach 4 stündigem Stehen wurde das

Extraktionsgemisch in eine unter der Extraktionsblase befindliche zweite Blase abgelassen und durch Erhitzen mit Wasserdampf wieder in die obere Blase hineindestilliert. Die Operation mußte 5 mal wiederholt werden, bis den Lupinensamen die Alkaloide restlos entzogen waren. Nach dem Abdestillieren des letzten Extraktionsgemisches hinterblieb ein grünliches zähflüssiges Extrakt. Da ein Ausziehen des Extraktes durch salzsäurehaltiges Wasser wegen Emulsionsbildung auf Schwierigkeiten stieß, wurde das Extrakt durch Salzsäure schwach sauer gemacht und ihm durch öfteres Ausschütteln mit Benzin die die Emulsionsbildung verursachenden Pflanzenextraktivstoffe entzogen. Es gelang dann ohne weiteres, aus dem Extrakt durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser die Alkaloide zu gewinnen. Die weitere Gewinnung und Reinigung wurde nach dem unter 1 beschriebenen Verfahren durchgeführt.

In dem durch das Benzin entzogenen Pflanzenextraktivstoffen wurden Alkaloide in nennenswerter Form nicht vorgefunden.

Dieses Verfahren der Alkaloidgewinnung hat gegenüber dem unter 1 beschriebenen entschieden Vorteile. Die anzuwendenden Alkoholchloroformen sind bedeutend geringer, die Ausbeute von Lupinin ist ungefähr doppelt so groß.

3. Gewinnung des Lupinins nach dem Verfahren von Stoll [1]).

1,3 kg grob gepulverter Lupinensamen wurde mit einer Lösung von 50 g Aluminiumsulfat in 600 g Wasser durchfeuchtet und darauf getrocknet. Die Samen wurden in einen Perkolator gebracht und zur Entfernung der Extraktivstoffe mit Benzol extrahiert. Es zeigte sich, daß die Lupinensamen die Extraktivstoffe nur sehr schwer hergaben. War es doch erforderlich, die Samen 20—25 mal zu extrahieren, bis das Benzol farblos ablief. Zur Gewinnung des Lupinins wurde ebenfalls Benzol gebraucht. Die Samen

[1]) Zentralbl. 1922, II, 230.

wurden in einen Dekantiertopf damit übergossen und hierin wurde bis zur stark alkalischen Reaktion Ammoniakgas eingeleitet. Das Benzol wurde abgelassen und die Extraktion auf dieselbe Weise noch zweimal wiederholt. Darnach waren die Samen frei von Alkaloiden. Das daraus gewonnene Alkaloid war aber noch stark mit Extraktivstoffen verunreinigt. Ein Teil dieser Stoffe geht also erst nach dem Alkalisieren mit Ammoniakgas in das Benzol hinein. Zur Reinigung wurde das Alkaloid in salzsaurem Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde solange mit Petroläther ausgeschüttelt, bis alle Extraktivstoffe entfernt waren. Darnach wurde die Lösung alkalisch gemacht und mit Petroläther aufgeschüttelt. Man gelangt so zu einem ziemlich reinen Lupinin, das weiter durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wurde.

Die Ausbeute betrug 3,88 g, also ungefähr 60%. Sie ist damit größer als in den vorher beschriebenen Verfahren. Die Gewinnung wird aber dadurch sehr umständlich, daß aus dem Lupinensamen die Extraktivstoffe so schwer zu entfernen sind.

Jodmethylat des Lupinins.

4 g Lupinin wurden in Aceton gelöst und mit Jodmethyl in geringem Ueberschuß versetzt. (4 g statt berechneter 3,36 g). Das Jodmethylat fiel sofort unter starkem Erwärmen (Abkühlen!) in dickem Kristallbrei aus. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Aceton nachgewaschen. Die Ausbeute betrug 6,8 g Lupinin-Jodmethylat. Es waren kleine rein weiße nadelförmige Kristalle. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Aceton in der Kälte unlöslich, in der Wärme sehr schwer. Der Schmelzpunkt liegt über 255°. Die spezifische Drehung beträgt + 9,5° (4%ige wässrige Lösung). Aus Alkohol kristallisierte das Jodmethylat in langen weißen Nadeln. Da die Löslichkeit des Jodmethylats scheinbar verschieden war, außerdem auch aus dem Alkohol das Jodmethylat

zuerst in großen langen einzel liegenden Nadeln, später zum kleineren Teil in kleinen mehr sternförmig angeordneten Nadeln auskristallisierte, kristallisierte ich das Jodmethylat aus Alkohol in sechs verschiedenen Fraktionen und bestimmte von jeder Fraktion die optische Aktivität. Von der ersten und vierten Fraktion wurden weiter noch die Goldsalze dargestellt und deren Schmelzpunkte bestimmt.

1. Fraktion: $[\alpha]_D = + 9{,}56^0$
2. „ $[\alpha]_D = + 9{,}38^0$
3. „ $[\alpha]_D = + 9{,}57^0$
4. „ $[\alpha]_D = + 9{,}41_0$
5. „ $[\alpha]_D = + 9{,}38^0$
6. „ $[\alpha]_D = + 8{,}62^0$ Das Jodmethylat war nicht mehr ganz rein auskristallisiert.

Das Goldsalz der ersten Fraktion schmolz bei 225°, genau denselben Schmelzpunkt zeigte das Goldsalz der vierten Fraktion.

Die Bestimmungen haben damit ergeben, daß ein einheitliches Jodmethylat vorlag.

Darstellung der Lupininsäure.

Die Lupininsäure wurde dargestellt nach dem von R. Willstätter und Fourneau beschriebenen Verfahren[1]). Die dadurch gewonnene Lupininsäure war zum größten Teil ein braunroter Sirup, nur zu einem ganz geringen Teil war sie in gelbbraunen Kristallen auskristallisiert. Mit dem Reinigungsverfahren, wie es Willstätter angegeben hat, erzielte ich keine guten Resultate. Etwas bessere, wenn auch durchaus nicht befriedigende Ergebnisse bekam ich dadurch, daß ich die rohe Lupininsäure in wenig Alkohol aufnahm und mit viel Aceton versetzte. Dabei schied sich Lupininsäure aus. Nach dem Abgießen des Acetons löste ich sie aus Alkohol um und bekam so Lupininsäure in kleinen gelblich-grau-weißen Kristallen vom Schmelzpunkt 255°. Die spezifische Drehung betrug

[1]) Ber. 35, 1918 (1902).

$[\alpha]_D = +25{,}75^0$ (1%ige wässrige Lösung). Der größte Teil blieb aber auch hierbei als Sirup zurück. Die Ausbeute an kristallinischer Lupininsäure war derartig gering (ungefähr 5%, daß dieses Reinigungsverfahren nicht beibehalten werden konnte. Deshalb wurde versucht, über den Methylester zu einer reinen Lupininsäure zu kommen. Die rohe Lupininsäure wurde in Methylalkohol aufgenommen, mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte gesättigt und vier Stunden lang am Rückflußkühler unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoffgas gekocht. Das veresterte Produkt wurde in Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging nur ein sehr kleiner Teil hinein, der weitaus größte Teil war nicht ausschüttelbar. Nach dem Verdunsten des Aethers verblieb ein gelbliches Oel, das durch das Platinsalz als Lupininsäure-Methylester identifiziert wurde. Ich nahm einen kleinen Teil davon in Wasser auf, säuerte mit Salzsäure an, versetzte mit Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure und engte vorsichtig auf dem Wasserbade ein. Es schieden sich hell orangefarbige Kristalle ab, die zwischen 211° und 212° unter Aufblähen schmolzen. Nach weiteren vergeblichen Versuchen, eine gut kristallisierende reine Lupininsäure zu erhalten, brachte nachstehender Weg reine Lupininsäure, wenn auch die Ausbeute nur sehr gering war, etwa 10%. Ich strich den Kristallbrei auf einen Tonteller aus, nahm die Kristalle ab und löste sie in möglichst wenig Alkohol. Diesen überschichtete ich in einem geschlossenen Gefäß mit Aether. Nach einiger Zeit schied Lupininsäure vollkommen rein in guten Kristallen aus, die den Schmelzpunkt 255—257° hatten. Der Versuch, auf diese Weise nun auch die sirupöse Lupininsäure zur Kristallisation zu bringen, mißlang vollkommen.

Dies merkwürdige Verhalten bestimmte mich, nun von dem nicht kristallinisch erhaltenen Teil der Lupininsäure die optische Aktivität zu bestimmen, das Goldsalz darzustellen und davon die Goldbestimmung zu machen.

Ein Teil wurde in Wasser gelöst und mit frisch ausgeglühter Tierkohle entfärbt. Auf sein Drehungsvermögen hin untersucht, konnte eine Drehung nicht festgestellt werden.

Etwa 1 g wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und mit Goldchloridwasserstoffsäure in der Weise versetzt, daß vier Fraktionen des Golddoppelsalzes erhalten wurden. Die ersten drei Fraktionen fielen sämtlich als rein gelbes Pulver aus, die durch ganz mäßiges Erwärmen und Zugabe von etwas Alkohol gelöst wurden. Aus ihnen schied sich das Goldsalz nach vorsichtigem Einengen auf dem Wasserbade in großen nadelförmigen Kristallen aus. Die vierte Fraktion zeigte ein anderes Verhalten. Das Goldsalz fiel zuerst als öliger Tropfen aus. Auf dieselbe Art umgelöst, entstanden kleine nadelförmige Kristalle.

Der Schmelzpunkt der Goldsalze der ersten drei Fraktionen lag bei 184°, das Goldsalz der vierten Fraktion hatte dagegen den Schmelzpunkt 180°.

Der Mischschmelzpunkt der Goldsalze der ersten und vierten Fraktion ergab eine Depression von 25°. Von den vereinigten Goldsalzen der ersten drei Fraktionen wurde der Goldgehalt bestimmt, indem das Goldsalz in Wasser gelöst wurde und das Gold durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Goldsulfid gefällt wurde.

0;75 g Substanz gaben 0,286 Au = 37,7% Au. Errechnet wurde für das Chloroaurat der Lupininsäure Au = 37,6%.

Da die Schwierigkeiten bei der Gewinnung der Lupininsäure darauf zurückgeführt wurden, daß durch das lange Kochen bei dem doch in starkem Ueberschuß vorhandenen Oxydationsmittel ein Teil der Lupininsäure weiter oxydiert wurde, wurde bei erneuter Darstellung das Verfahren insofern geändert, als die Kochdauer auf eine halbe Stunde verkürzt wurde. Bei der weitereren Darstellung wurde jede stärkere Erwärmung vermieden. Die erheblichen Wassermengen wurden im Vakuum bis auf ein

kleines Volumen eingeengt. Den Rest ließ ich an der Luft verdunsten. Der Erfolg war, daß dieses Mal ein Teil der Lupininsäure (4 g) gut kristallisierte. Ich saugte die Kristalle ab, reinigte sie durch Nachwaschen mit wasserhaltigem Aceton und kam so zu einer Säure, die den Stempel unbedingter Reinheit trug. Ihr Schmelzpunkt lag scharf bei 255°. Als spezifische Drehung wurde festgestellt $[\alpha] = + 30{,}79^0$. (1%ige alkoholische Lösung.)

Weitere Mengen Lupininsäure waren aber nicht zur Kristallisation zu bringen. Als alle anderen Verfahren, zu einer kristallisierenden Lupininsäure zu kommen, mißlungen waren, versuchte ich es jetzt über das Chlorhydrat. Nachdem bei einem Vorversuch festgestellt war, daß die Lupininsäure als salzsaures Salz gut kristallisierte, führte ich auch die Hauptmenge der nicht kristallisierenden Lupininsäure in das Chlorhydrat über. Ich nahm sie dazu in Alkohol auf und machte mit alkoholischer Salzsäure kongosauer. Hieraus kristallisierte in schönen Kristallen das Chlorhydrat der Lupininsäure. Zur Reinigung wurde sie aus kochendem Alkohol umkristallisiert. So erhielt ich in 5 Fraktionen ungefähr $^3/_4$ der sirupartigen Lupininsäure als Chlorhydrat kristallinisch. Die fünf Fraktionen wurden durch Goldsalze, die von ihnen dargestellt wurden, und deren Schmelzpunkt konstant zwischen 183° und 184° lagen, als identisch erkannt. $^1/_4$ der Masse war aber auch als Chlorhydrat nicht zur Kristallisation zu bringen, selbst wochenlanges Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure führte nicht zur Kristallisation.

Lag in dem als Chlorhydrat nur kristallisierenden Körper das Chlorhydrat der Lupininsäure vor, so mußte sich daraus die freie Lupininsäure darstellen lassen. Zu dem Zwecke löste ich ungefähr 1 g des Chlorhydrates in Wasser und versetzte solange mit Silbersulfat, bis sich kein Silberchlorid mehr ausschied. Nach dem Filtrieren entfernte ich aus dem Filtrat die gelösten Spuren Silber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtrierte vom

Niederschlag ab und vertrieb den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von CO_2. Das Sulfat wurde mit Bariumhydroxyd aequilibriert. Vom ausgeschiedenen Bariumsulfat wurde abfiltriert und die Lösung eingeengt. Ein kristallinischer Körper wurde nicht erhalten. Erst nach dem vollständigen Abdampfen des Wassers und längerem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurde der Körper erst harzig und dann zuletzt auch fest. An der Luft zog der Körper gierig Feuchtigkeit an. Auf ein optisches Verhalten untersucht, konnte eine Drehung nicht festgestellt werden.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag zwischen 130 bis 170°.

Dieses eigenartige Verhalten im Gegensatz zu der kristallisierten Lupininsäure, die nach meinen Feststellungen + 30,79° drehte und scharf bei 255° schmolz, veranlaßten mich, nun auch die Chlorhydrate auf ihr optisches Verhalten hin zu untersuchen. Dabei wurde festgestellt, daß das Chlorhydrat des nur als Chlorhydrat kristallisierten Körpers — 10,25° drehte, während das salzsaure Salz der als freie Säure kristallisierten Lupininsäure + 64,25° drehte.

Es galt nun festzustellen, ob in dem als Chlorhydrat kristallisierten Körper überhaupt das salzsaure Salz der Lupininsäure vorlag. Zu diesem Zwecke wurden folgende Analysen ausgeführt:

a) Chlorbestimmung (titrimetrisch)

0,316 g Substanz gaben 0,0505 g Chlor = 16,0 % Cl.

Errechnet wurden 16,14 % Cl.

b) Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

1) Mikro 3,602 mg Substanz gaben 54,9 C und 8,4% H.
2) „ 3,892 mg Substanz gaben 54,7 C u. 8,5 % H.

Errechnet wurden 54,67 % C. u. 8,65 % H.

c) Stickstoffbestimmung.

1) Mikro 2,681 mg Subst. gab. 6,1% N.
2) „ 3,368 mg Subst. gab. 6,1% N.

Errechnet wurden 6,38 % N.

d) Goldbestimmung

0,3350 Subst. gab. 0,1256 g Au. = 37,5% Au

Errechnet wurde 37,64% Au.

Diese Bestimmungen erweisen einwandfrei, daß das Chlorhydrat der Lupininsäure vorliegen muß. Es sind also bei der Oxydation 2 isomere Lupininsäuren entstanden, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften stark von einander unterscheiden.

Die Lupininsäure, die als reine Säure leicht kristallisierte, wurde mit Lupininsäure A bezeichnet, die Lupininsäure, die nur als Chlorhydrat kristallinisch zu erhalten war, wurde mit Lupininsäure B bezeichnet.

Die Lupininsäure A ist leicht kristallisierbar, ist luftbeständig und schmilzt scharf bei 255°. Die Lupininsäure B ist sehr schwer kristallisierbar, stark hygroskopisch und hat einen unscharfen Schmelzpunkt von 130—170°.

Optisches Verhalten der Lupininsäure A u. B.

Lupininsäure A.

(1%ige alkoholische Lösung)

$[\alpha]_D = + 30{,}79°$.

Lupininsäure B.

(2%ige alkohol. Lösung).

Eine Drehung war nicht wahrzunehmen.

Daß die Säure trotzdem optisch aktiv ist und die Drehung des polarisierten Lichtstrahles nur so gering ist, daß sie, wenigstens in der angewandten Konzentration nicht wahrgenommen wurde, zeigte sich, als die Lupininsäure wieder in die salzsaure Verbindung überführt wurde. Diese hatte die spezifische Drehung $[\alpha]_D = - 9{,}85°$

Chlorhydrat der Lupininsäure A.

(2%ige alkoholische Lösung) $[\alpha]_D = + 64{,}25°$.

Die daraus zurück gewommene freie Lupininsäure hatte ihre Drehung behalten. Es wurde festgestellt $[\alpha]_D = + 40{,}68°$.

(1%ige alkoholische Lösung).

Chlorhydrat der Lupininsäure B.
(2%ige alkoholische Lösung) $[\alpha]_D = -10{,}25^0$.

Salze der Lupininsäure A und B.

Goldsalz.

Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Lupininsäuren fiel das Goldsalz amorph aus. Es wurde durch mäßiges Erwärmen unter Zusatz weniger Tropfen Alkohol in Lösung gebracht. Hieraus fiel das Goldsalz der Lupininsäure A regelmäßig erst als ölige Tropfen aus, die später fest wurden. Der Schmelzpunkt, der wiederholt bestimmt wurde, lag scharf bei 182°. R. Willstätter hat den Schmelzpunkt für das Goldsalz dieser Lupininsäure mit 188° angegeben.[1]) Das Goldsalz der Lupininsäure B kristallisierte aus seiner Lösung bedeutend leichter und meistens gleich als goldgelbe nadelförmige Kristalle, die zwischen 183° und 184° schmolzen.

Der Mischschmelzpunkt der Lupininsäure A und B zeigte eine starke Depression. Er lag bei 155°.

Pikrate.

Die salzsaure Lösung der Lupininsäuren wurde mit wässriger Pikrinsäure versetzt. Es fiel ein dicker amorpher Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste. Nach dem Erkalten kristallisierte das Pikrat der Lupininsäure A in kleinen platten Nadeln, die zwischen 205—206 schmolzen, das Pikrat der Lupininsäure B in kleinen spitzen Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 162 und 163° lag. Den Mischschmelzpunkt der Pikrate A und B fand ich zwischen 155—156°.

Ein Teil der Lupininsäure war auch bei dem abgeänderten Darstellungsverfahren als Chlorhydrat nicht kristallin zu erhalten, sondern, selbst nach wochenlangem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, als dunkelroter Sirup zurückgeblieben. Er wurde in wässriger Lö-

[1]) Ber. 35, 1920 (1902).

sung auf sein optisches Verhalten hin untersucht. Eine Drehung wurde nicht beobachtet.

Einwirkung von metallischem Natrium auf Lupinin.

2,5 g Lupinin wurden in Benzol, das über metallischem Natrium getrocknet war, gelöst. In diese Lösung wurde ungefähr 1,5 g metallisches Natrium hineingepreßt. Darauf wurde · · ich benutzte einen Kolben, der mit einem eingeschliffenen Kühler verbunden war — am Rückflußkühler drei Tage lang im Sieden erhalten. Schon nach kurzer Zeit konnte man deutlich die Entwicklung von Wasserstoff beobachten, während sich am Boden ein roter Körper von gelatinöser Konsistenz absetzte. Als eine Vermehrung dieses Niederschlages nicht mehr festgestellt werden konnte, wurde die Erhitzung unterbrochen und die Benzollösung vom Niederschlag abgegossen bzw. abfiltriert. Der Niederschlag wurde mehreremal mit Benzol ausgewaschen. Das im Niederschlag zurückgebliebene metallische Natrium wurde durch Zugabe von Alkohol abgestumpft.

Die abfiltrierte Benzollösung wurde mit salzsäurehaltigem Wasser solange ausgeschüttelt, bis nichts mehr in das Wasser hineinging. Dieses wurde dann alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Aus dem Aether resultierte 0,5 g einer rotbraunen kristallinischen Masse, die nach dem Umkristallisieren aus Petroläther noch 0,4 g betrug.

Aus der gesamten Menge wurde das Goldsalz dargestellt und dieses fraktioniert kristallisiert.

1. Kristallisat.: kl. büchelartig angeordnete Kristalle. F = 206—208°.
2. Kristallisation: körnig kristallisiert F = 206—208°.
3. Kristallisation: körnig kristallisiert F = 205—206°.

4. Kristallisation: körnig kristallisiert
   F = 203—204°.
5. Kristallisation: hellgelb, ganz klein kristallinisch
   F = 171 - 178°.
6. Kristallisation: hellgelb, ganz klein. kristall.
   F = 141—144°.
7. Kristallisation: hellgelb, ganz klein kristallinisch
   F = 127 - 129°.

Die Goldsalze der Fraktionen 1—4 (=0,44 g Goldsalz) und die Goldsalze der Fraktionen 5—7 + Mutterlauge vereinigte ich für sich, zerlegte sie durch Schwefelwasserstoff und schüttelte aus dem Filtrat nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von CO_2 die freie Base mit Aether aus. Die Fraktionen 1—4 ergaben 0,13 freie Base. Die Fraktionen 5—7 + Mutterlauge ergaben 0,06 g freie Base. Die Lösungen dieser Basen in Wasser waren nicht klar, sie waren auch nicht durch Filtrieren, selbst nicht durch ein Filtrieren durch ein Kollodiumfilter klar zu erhalten, sodaß die Polarisation nur schwer durchzuführen war. Sie ergab für die Fraktionen 1—4 (= Goldsalz vom Schmelzpunkt über 200°) die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ = 17,1° (0,38%ig, l = 2 dcm).

Wegen der geringen Menge der freien Base aus den Goldsalzen der Fraktionen 5—7 + Mutterlauge (= Goldsalz vom Schmelzpunkt unter 200°) wurde die optische Drehung mit der Mikroröhre bestimmt. Sie ergab $[\alpha]_D$ = + 10,14 (0,9%ig, l = 2 dcm).

Aus diesen Basen wurde nun wieder das Goldsalz dargestellt, um durch die Goldbestimmung festzustellen, ob Lupinin vorläge. Das Goldsalz der Fraktionen 1—4 hatte jetzt den Schmelzpunkt 209—212°, das Goldsalz der Fraktionen 5—7 + Mutterlauge den Schmelzpunkt 123 bis 127°. Die Bestimmungen ergaben folgende Resultate.

Fraktionen 1—4.

6,777 mg Subs. gaben 2,614 mg Au = 38,57% Au

Fraktionen 5—7 + Mutterlauge

7,420 mg Subst. gaben 2,882 mg Au = 38,52% Au.
Errechnet wurde für Lupinin 38,7% Au.

Der bei der Natriumeinwirkung gebildete rote Niederschlag wurde folgendermaßen behandelt. Er wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging nur schwer 0,1 g hinein. Er wurde deshalb weiter mit Chloroform ausgeschüttelt mit dem Erfolg, daß wenn auch schwer, so doch hierbei noch 0,3 g einer rötlichen Substanz ausgeschüttelt wurden. Da ja noch bei weitem nicht alles angewandte Lupinin wiedergewonnen war, wurde versucht, den nicht ausschüttelbaren Anteil des Alkaloids durch ein Alkaloidfällungsreagens zu fällen. Dabei wurde jedoch festgestellt, daß nur ein ganz geringer Niederschlag ausfiel.

Beide Produkte, sowohl die in Aether ausgeschüttelte, sowie auch die durch Chloroform ausgeschüttelte Base unterwarf ich der Polarisation in wässriger Lösung. Auch diese Körper lösten sich nicht vollkommen klar. Für den mit Aether ausgeschüttelten Körper wurde bestimmt

$[\alpha]_D = + 11{,}8^0$,

für den mit Chloroform ausgeschüttelten

$[\alpha]_D = + 11{,}1^0/_0$.

Ein kristallisierendes Goldsalz war von beiden Präparaten nicht zu erhalten.

Pyrogene Zersetzung der Lupininsäure.

0,05 g reinste Lupininsäure A wurden in der doppeltäquivalenten Menge Baryumhydroxydlösung gelöst und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Die Masse wurde, feinstens gepulvert und mit kleinen Glaskugeln vermischt, in einen kleinen Kolben aus schwer schmelzbarem Glas gebracht. Als Vorlage diente ein leerer Kolben, von dem ein Entbindungsrohr zu einer zweiten Vorlage führte, die mit schwach salzsaurem Alkohol beschickt war. Die Erhitzung geschah in getrocknetem Wasserstoffstrom. Als Bad diente ein Salpeterbad. Bei

einer Temperatur von 180° wurden zuerst in geringer Menge weißliche Dämpfe beobachtet. Eine starke, konstante Entwicklung von weißlichen Dämpfen trat von 350—400° ein. Die Temperatur von 380—400° wurde längere Zeit (ungefähr 1½ Stunde) gehalten. Während der ganzen Zeit entwickelten sich Dämpfe, die alkalische Reaktion zeigten. Als die Entwicklung fast ganz nachgelassen hatte, ließ ich im Wasserstoffstrom erkalten. Die Dämpfe verdichteten sich dabei im Kühler zu roten Tropfen. Die salzsaure alkoholische Vorlage hatte hellrosa Farbe bekommen. In dem Entwicklungskolben selbst hatten sich oben im Kolbenhals kleine rote Tropfen angesetzt. Den Kühler spülte ich mit dem als Vorlage dienenden salzsauren Alkohol aus und vereinigte so das, was sich im Kühler verdichtete, mit dem in der Vorlage aufgefangenen Teile (Teil A).

Die roten Tropfen, die sich im Kolbenhals selbst abgesetzt hatten, wurden mit Aether herausgespült (Teil B).

Versuche, Salze der Zersetzungsprodukte A und B darzustellen.

Platinsalz. Auf Zusatz von Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure zur salzsauren Lösung der Teile A und B entstand bei keinem der Zersetzungsprodukte ein Niederschlag, auch war durch Einengen der Lösung auf dem Wasserbad kein Platindoppelsalz zu erhalten.

Goldsalz. Zur salzsauren Lösung des Teiles A wurde tropfenweise Goldchlorwasserstoff gegeben. Zuerst fiel ein Doppelsalz von schmutziger Farbe aus, es wurde abfiltriert. Auf weitere Zugabe von Goldchlorid fiel ein gelbes amorphes Pulver aus, das sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade löste. Nach dem Erkalten trübte sich die Lösung, das Goldsalz setzte sich als schmutziger Belag am Boden ab. Es wurde wieder in Lösung gebracht, mehrfach filtriert und vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt. Es gelang so mit vieler Mühe, eine kleine Menge kristallinisches Goldsalz zu erhalten.

Die Goldbestimmung gab folgende Werte: 5,7—8 mg

Subst. gaben 2,392 mg Au = 41,3% Au. Hieraus berechnet sich für die freie Base eine Molekulargröße von 137 ($C_9H_{17}N$ = 139).

Von dem Teil B war ein Goldsalz nicht zu bekommen. Auf Zusatz von Goldchlorid zu seiner salzsauren Lösung fiel ein Niederschlag nicht aus.

Pikrate.

Sie wurden dargestellt, indem wässrige Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung der Zersetzungsprodukte gegeben wurde.

Das Pikrat des Teiles B fiel als schmutzige rotgelbe Flocken aus. Beim Versuch, sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade zur Lösung zu bringen, schrumpften sie zu einer knetbaren braunen Masse zusammen. Ein kristallinisches Pikrat war nicht zu erhalten.

Das Pikrat des Teiles A fiel ebenfalls auf die ersten zwei Tropfen als schmutzig rotbraune Flocken aus. Sie wurden abfiltriert. Auf Zusatz von weiterer Pikrinsäurelösung schied sich das Pikrat als gelbes amorphes Pulver aus, das sich leicht auf dem Wasserbade löste. Nach dem Einengen der Lösung wurde ein schmierig kristallinisches Produkt erhalten. Es blieb auch weiterhin, trotzdem es längere Zeit im Exsikkator stand, eine schmierig weiche, kristallinische Masse, von der ein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Versuch, aus der Lupininsäure die CO_2-Gruppe abzuspalten durch Erhitzen mit Eisessig im evakuierten Bombenrohr.

2 g salzsaure Lupininsäure B wurden im evakuierten Bombenrohr mit 15 ccm Eisessig erhitzt, und zwar wurden sie 5 Stunden lang einer Temperatur von 180 - 200° ausgesetzt. In dem Bombenrohr war ein Ueberdruck nicht entstanden. Eine Probe wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether war nichts hineingegangen. Eine Einwirkung konnte also nicht stattgefunden

haben. Deshalb wurde der Versuch mit demselben Material bei einer Temperatur von 200—220° wiederholt. Auch diesesmal war eine Einwirkung nicht festzustellen. Die Temperatur wurde deshalb bei einem dritten Versuch zu genau denselben Bedingungen zwischen 220—240° gehalten. Ein Ueberdruck war auch diesesmal nicht festzustellen. Beim Ausschütteln mit Aether ging in den Aether nur eine ganz geringe, nicht wägbare Menge hinein. Eine beachtenswerte Menge Lupininsäure konnte auch bei dieser Temperatur die CO_2- Gruppe nicht abgespalten haben.

Bei einem weiteren Versuch wurde bei einer Temperatur von 240—260° und einer Einwirkungsdauer von 5 Stunden 1 g schwefelsaure Lupininsäure im Druckrohr mit Eisessig erhitzt. Bei dieser Temperatur hat eine Zersetzung stattgefunden. Im Bombenrohr bestand ein Ueberdruck. Eine dickflüssige schwarze Masse war zurückgeblieben. Nachdem die Hauptmenge des Eisessigs auf dem Wasserbade verdampft war, wurde die noch saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging ein Körper von ungefähr 0,15 g hinein. Um ihn zu reinigen, wurde er in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und, nachdem die Lösung alkalisch gemacht war, wieder mit Aether aufgeschüttelt.

Es wurde versucht, von diesem Körper ein Goldsalz und ein Pikrat herzustellen.

Zur salzsauren Lösung des Körpers wurde tropfenweise Goldchloridchlorwasserstoffsäure gegeben. Zuerst fiel ein schmutziger Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Auf weiteren Zusatz von Goldchlorid fiel ein dicker Niederschlag aus, der sich auf Zugabe von Alkohol bei gelindem Erwärmen löste. Ein kristallines Goldsalz war daraus trotz aller Mühe nicht zu erhalten.

Auf Zugabe von ätherischer Pikrinsäurelösung zu der ätherischen Lösung des Körpers fiel ein dicker, käsiger Niederschlag aus. Er wurde nach dem Abfiltrieren des Aethers in Alkohol aufgenommen, in dem er sich beim

Erwärmen löste. Hieraus fiel das Pikrat bei vorsichtigem Einengen als ölige Tropfen aus, die aber unter keinen Umständen kristallisierten.

Das Zersetzungsprodukt wurde, soweit es nicht aus saurer Lösung in den Aether hineingegangen war, mit Chloroform ausgeschüttelt. Der in Chloroform lösliche Anteil (0,25 g) wurde in genau derselben Weise, wie oben beschrieben ist, durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Die Versuche, von diesem Körper ein Goldsalz und ein Pikrat darzustellen, hatten keinen Erfolg. Es wurden dabei dieselben Beobachtungen gemacht, wie bei dem mit Aether ausgeschüttelten Körper.

Das Zersetzungsprodukt, soweit es nicht aus saurer Lösung mit Aether oder Chloroform ausschüttelbar war, wurde alkalisch gemacht und darauf mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste in Spuren (nicht wägbar) einen braun-schwarzen Körper, von dem es auch nicht gelang, ein Goldsalz oder Pikrat kristallinisch darzustellen.

Die Versuche haben somit gezeigt, daß die Lupininsäure die CO_2-Gruppe nur sehr schwer abspaltet.

Oxydation der Lupininsäure mit Mercuriacetat.

0,05 g Lupininsäure A wurden in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit Essigsäure sauer gemacht und mit Mercuriacetatlösung in starkem Ueberschuß versetzt. In der Kälte trat keine Oxdation ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade setzte eine starke Abscheidung von Mercuroacetat ein. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbad war die Oxydation beendet. Die Menge des ausgeschiedenen Mercuroacetates betrug 0,141 g (berechnet für 2 H=0,144). Darnach waren zwei Wasserstoffatome abgeoxydiert. Das Filtrat wurde zur Entfernung des größten Teiles des überschüssigen Merkuriacetates mit metallischem Quecksilber geschüttelt. Die restlichen Teile von Merkuriacetat wurden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Nachdem der Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat

restlos durch Erwärmen auf dem Wasserbade vertrieben war, wurde die Lösung zum Verdunsten beiseite gestellt. Es blieb ein Körper von dick sirupartiger Konsistenz zurück, der weder an der Luft noch im Exsikkator kristallin wurde. Ich löste ihn deshalb in wenig Alkohol und überschichtete mit Aether, da dieses Verfahren sich auch bei Lupininsäure bewährt hatte. Auch hieraus schied sich das Dehydrierungsprodukt nicht kristallinisch ab, sondern es setzte sich am Boden als schmutzig-braunrote Masse fest.

Hofmannscher Abbau des Lupinins.

3 g Jodmethylat, die durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung von Lupinin in Aceton entstanden waren, wurden in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silbersulfat geschüttelt, bis alles Jod als Silberjodid gefällt war. Von dem ausgeschiedenen Silberniederschlage wurde abfiltriert und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, um die gelösten Spuren Silber auszufällen. Danach wurde das Wasser vollkommen abgedampft, die zurückbleibende hellgelbe sirupartige Flüssigkeit mit Methylalkohol aufgenommen und am Rückflußkühler mit methylalkoholischem Kali längere Zeit gekocht. Es sollte dadurch erreicht werden, das Methosulfat in die Hydroxylverbindung zu überführen und hieraus zugleich durch das lange Kochen unter Wasserabspaltung das Methyllupinin zu bilden. Der Versuch verlief negativ, die Abspaltung von Wasser geschah in kaum bemerkbarem Maße.

Da es nicht gelungen war, auf diese Weise das Methyllupinin zu bilden, blieb nichts anderes übrig, als die Abspaltung der Hxydroxylgruppe durch Destillation im Vakuum vorzunehmen, wie es auch Willstätter und Fourneau gemacht hatten [1]). 10 g Jodmethylat wurden in Wasser gelöst und daraus in der bei dem vorstehenden

[1]) Berichte 35. 1920 (1902).

Versuche beschriebenen Weise Methosulfat gebildet. Um aus dem Methosulfat des Lupinins zu Lupininammoniumhydroxyd zu gelangen, wurde es mit Barytlauge genau äquilibriert. Die vom ausgeschiedenen Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum der Destillation unterworfen. Große Schwierigkeit machte dabei das starke Aufschäumen der Lösung. Ich half mir, indem ich aus einem Tropftrichter langsam nur jedesmal wenige Tropfen Lösung in dem Destillierkolben fallen ließ. Nach dem Verdunsten des ganzen Wassers gingen bei einer Temperatur von 143° bis 144° (Druck 25 mm) zuerst noch einige Tropfen Wasser über, danach destillierte bei derselben Temperatur das Methyllupinin. Das Methyllupinin war schon nach dieser Destillation eine klare, wenig gelb-grün gefärbte ölartige Flüssigkeit von fischartigem Geruch.

Eine kleine schmierige braun-rote Masse blieb im Destillationskolben zurück. Ein kristallinischer Rückstand, wie ihn Willstätter bei seinen Versuchen bekommen hatte, wurde hierbei wie auch bei wiederholter Darstellung nicht beobachtet. Dieses Nichtdestillierte löste sich zum größten Teile in Chloroform, zum restlichen Teile in heißem Alkohol.

Das gewonnene Methyllupinin wurde in Chloroform gelöst, mit frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und dann nochmals der Destillation im Vakuum unterworfen. Das Methyllupinin ging konstant über bei 142° und 16 mm Druck. (Bei Willstätter: 135° bis 136° und 15 mm Druck). Das Methyllupinin war ein dickflüssiges farbloses Oel. Sein Geruch war fischartig. In Wasser ist es so gut wie unlöslich. Die Ausbeute betrug 2,7 g, also nicht ganz 50%.

Bei späterer Darstellung, die unter genau denselben Bedingungen vorgenommen wurde, war die Ausbeute noch schlechter. Das Methyllupinin ging über bei 137°, (Druck 14—15 mm). Plötzlich entwickelten sich bei vollkommen konstanter Metallbadtemperatur weißliche Dämpfe. Das

Thermometer im Destillationskolben fiel. Im Destillationskolben enstand eine braunrote schmierige Masse, die auch durch erhöhte Temperatur nicht zur Destillation gebracht werden konnte. Diese Erscheinung, die ohne jeden äußeren Einfluß, also bei genau denselben Darstellungsbedingungen eintrat, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß Polymerisationsprodukte entstanden sind.

Versuch, Salze des Methyllupinins darzustellen.

a) Goldsalz.

Auf Zusatz von Goldchloridchlorwasserstoffsäure zur salzsauren Lösung des Methyllupinins entstand zuerst ein amorpher Niederschlag, der sich aber sofort zu öligen Tropfen zusammenballte. Bei dem Versuch, das Goldsalz umzulösen, trat bei der geringsten Erwärmung Abscheidung von metallischem Gold ein.

b) Platinsalz.

Das Chloroplatinat fiel auf Zusatz vom Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Methyllupinins nicht aus. Beim Einengen der Lösung kristallisierte es nicht. Nach vollkommenem Eindunsten der Lösung blieb es als gelbbrauner Sirup zurück.

c) Pikrat.

Methyllupinin wurde in Aether gelöst und mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Es trat sofort eine starke Trübung ein. Beim Stehen klärte sich die Flüssigkeit, und es schieden sich am Rande und am Boden ölige Tropfen ab, die trotz aller Versuche nicht kristallinisch zu bekommen waren.

d) Perchlorat.

Das Perchlorat fiel nach Zugabe von Perchlorsäure zur salzsauren Lösung des Methyllupinins nicht aus. Auch durch Einengen der Lösung war es nicht zu erfassen. Das Verhalten des Gold- und Platinsalzes stimmt mit den

Angaben Willstätters durchaus überein. Die anderen Salze wurden von Willstätter nicht dargestellt.

Oxydation des Methyllupinins mit Kaliumpermanganat.

1 g Methyllupinin nahm ich in Aceton auf und gab langsam feingepulvertes und gesiebtes Kaliumpermanganat hinzu. Die Oxydation nahm ich vor unter Eiskühlung. Der Verbrauch des Sauerstoffs war langsam, aber stetig. Nach Verbrauch von 3 Sauerstoffatomen filtrierte ich vom ausgeschiedenen Braunstein ab. Von der Acetonlösung engte ich einen Teil (entsprechend 0,4 g Methyllupinin) ein. Es hinterblieb ein sirupartiger Rückstand, den ich mit Wasser aufnahm und zur Reinigung mit Aether ausschüttelte. Da nach der theoretischen Berechnung sich ein Aldehyd hätte bilden müssen, versuchte ich mit einem Teile dieses Oxydationsproduktes ein Oxim darzustellen. Die Bildung eines solchen konnte nicht erreicht werden. Die Versuche, aus diesem Oxydationsprodukte ein Gold- oder Platinsalz oder ein Pikrat darzustellen, mißlangen.

Den abfiltrierten Braunstein zog ich mit Wasser aus, da, wenn die Oxydation schon weiter zu einer Säure gegangen war, diese nicht im Aceton, sondern im Braunstein zu finden sein mußte. Der wässrige Auszug des Braunsteinniederschlages reagierte nach dem vorsichtigen Entfärben mit Tierkohle nicht auf Fällungsreagenz. In geringer Menge konnte darin Oxalsäure nachgewiesen werden.

Den übrigen Teil des Oxydationsproduktes (entsprechend 0,6 g Methyllupinin) oxydierte ich bei Zimmertemperatur weiter bis zum Verbrauch von 5 Sauerstoffatomen. Der Verbrauch von Sauerstoff war sehr langsam, aber doch regelmäßig. Ich filtrierte vom Braunstein ab und destillierte das Aceton bis auf ein kleines Volumen ab. Um einen ungefähren Einblick in die optische Aktivität des Körpers zu bekommen, polarisierte ich die Acetonlösung. Sie drehte schwach rechts. Nach dem voll-

ständigen Verdunsten des Acetons blieb ein brauner sirupartiger Körper zurück im Gewichte von 0,343 g. Ein Gold- oder Platinsalz oder ein Pikrat war von ihm nicht zu erhalten. Ich nahm den Körper in Wasser auf und schüttelte mit Aether aus. In den Aether ging ein braun-gelblicher Körper von sirupöser Konsistenz im Gewichte von 0,069 g hinein. Ich machte nun die wässrige Lösung alkalisch und schüttelte nochmals mit Aether aus. Jetzt ging in den Aether ein grünlich-gelb gefärbter Körper von ebenfalls sirupöser Konsistenz im Gewichte von 0,039 g hinein. Ein großer Teil des Oxydationsproduktes war also mit Aether nicht ausschüttelbar. Um diesen Teil zu erfassen, neutralisierte ich die wässrige Lösung mit Schwefelsäure, dampfte bis zur Trockne auf dem Wasserbade ein und nahm mit absolutem Alkohol auf. Aus dieser alkoholischen Lösung versuchte ich, das Oxydationsprodukt durch Ueberschichten mit Aether abzuscheiden und dadurch eine Reinigung zu erzielen und es vielleicht zur Kristallisation zu bringen. Das gelang nicht. Es schied sich am Boden eine braune schmutzige Masse ab, die nicht kristallisierte. In dem wässrigen Auszug des Braunsteins wurde Oxalsäure nachgewiesen und zwar in einer Menge von 53,3 mg, dagegen diesesmal kein stickstoffhaltiger Körper. Die Tatsache beweist, daß eine Säure nicht entstanden sein kann. Die unangenehmen, nicht einheitlichen Eigenschaften des Oxydationsproduktes deuten darauf hin, daß infolge der sehr langsamen Oxydation in Acetonlösung ein einheitlicher Körper nicht entstanden ist, sondern ein Mischprodukt von Körpern, bei denen die Oxydation verschieden weit gegangen ist. Deshalb wurde bei späteren Oxydationsversuchen die Oxydation des Methyllupinins in wässriger Lösung vorgenommen. 3 g Methyllupinin nahm ich in Wasser auf und versetzte es mit berechneter Menge $^1/_1$ Normalschwefelsäure, um es als Salz in Lösung zu bringen. Darauf oxydierte ich das Methyllupinin unter Eiskühlung, indem ich von einer Kaliumpermanganatlösung, deren Gehalt an Kaliumpermanganat bekannt war, tropfenweise unter stetigem Umschwenken zufließen ließ. Während der

Oxydation wurde darauf geachtet, daß die Temperatur der Lösung nicht über 1° stieg. Das Kaliumpermanganat wurde schnell verbraucht. Nach Verbrauch von etwas mehr als 5 Sauerstoffatomen (etwa 3,5% mehr) trat eine deutliche Verlangsamung ein. Während die ersten fünf Sauerstoffatome in einer Stunde verbraucht waren, blieb nunmehr die Kaliumpermanganatfärbung mehrere Stunden bestehen und war erst am andern Tage verschwunden. Ich unterbrach deshalb die Oxydation, saugte vom entstandenen Braunsteinniederschlag ab und machte mit Schwefelsäure schwach sauer. Die Lösung engte ich im Vakuum bis zur Trockne ein, nahm mit absolutem Methylalkohol auf, filtrierte vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab, engte nochmals im Vakuum ein, nahm wiederum mit absolutem Alkohol auf und filtrierte nochmals. Nach theoretischer Berechnung mußte eine Säure vorliegen. Diese veresterte ich, indem ich in der Kälte mit trocknem Chlorwasserstoffgas sättigte und darauf unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoffgas zwei Stunden am Rückflußkühler kochte.

Die Ausschüttelung des Esters nahm ich folgendermaßen vor. Die methylalkoholische Lösung brachte ich in einen großen Scheidetrichter, gab Aether hinzu, schüttelte gut durch und setzte dann unter dauerndem Umschütteln in kleinen Portionen gesättigte Natriumcarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion zu. Nach dem Abdestillieren des Aethers und Alkohols blieb ein braunrot gefärbter, ganz dickflüssiger Rückstand zurück im Gewicht von 0,2 g. Die überaus geringe Ausbeute deutet entweder an, daß die angenommene Säure nicht entstanden ist, oder daß das Ausschüttelungsverfahren nicht zweckmäßig gewählt war, daß also der entstandene Ester dadurch zum größten Teile schon wieder verseift war.

Mit einer zweiten gleichen Menge des Oxydationsproduktes, das ganz analog dargestellt war, verfuhr ich etwas anders. Ich veresterte nur in der Kälte und zwar 4 Stunden lang. Die Ausschüttelung wurde folgendermaßen vorgenommen. Ich brachte die methylalkoholische Lösung des Esters in einen geräumigen Scheidetrichter und gab in

großem Ueberschuß Aether hinzu, bis sich sämtlicher Ester als Hydrochlorid aus dem Aetheralkoholgemisch ausgeschieden hatte. Das Aetheralkoholgemisch goß ich ab und gab nun zu dem Ester Chloroform hinzu, schüttelte gut durch und versetzte mit 15 ccm Natronlauge. In das Chloroform ging augenscheinlich mehr hinein, wenngleich auch die Lösung auf Fällungsreagens noch stark ansprach. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms und dem Abdunsten des Restes hinterblieb eine braunrote Masse von dicksirupartiger Konsistenz. (Menge: 0,7 g).

Das Oxydationsprodukt reagierte in wässriger Lösung schwach sauer.

Also auch bei diesem Ausschüttelungsverfahren ist die Menge sehr gering. Mit einer Verseifung kann bei diesem Verfahren wohl kaum gerechnet werden. So tritt also die Frage auf, ob die angenommene Säure einheitlich und quantitativ entstanden ist, oder ob nicht auch bei der Oxydation in wässriger Lösung die Oxydation verschieden weit gegangen ist und zu verschiedenen Körpern geführt hat. Dagegen spricht freilich der beobachtete deutlich langsamere Verbrauch von Sauerstoff nach genau 5 Sauerstoffatomen.

Versuche, Salze des Oxydationsproduktes zu bilden.

Das Goldsalz fällte ich fraktioniert, indem ich zur salzsauren Lösung des Oxydationsproduktes tropfenweise Goldchlorid gab. Nach dem ersten Tropfen fiel ein schmutzig gelbbrauner Niederschlag aus, den ich abfiltrierte. Nach weiterem Zusatz von Goldchlorid fiel ein rein gelber Niederschlag aus, der durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung kristallisierte das Goldsalz aber nicht, sondern es setzte sich nur in einen dünnen Belag am Boden schmierig ab.

Das Platinsalz wurde analog wie das Goldsalz dargestellt. Es fiel nicht aus und war auch durch Einengen der Lösung nicht zu erhalten.

Das Pikrat, dargestellt durch Zugabe von wässriger Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung des Oxydationsproduktes, fiel als gelber Niederschlag aus, löste sich leicht

beim Erwärmen, war dann aber nicht zur Kristallisation zu bringen.

Da ich mit dem Chlorhydrat der Lupininsäure gute Erfahrungen gemacht hatte, versuchte ich auch hier, die vermeintliche Säure als Chlorhydrat zu kristallisieren. Weder an der Luft noch im Exsikkator war das Salz kristallinisch zu erhalten.

Reduktion des Jodmethylates nach Emde.

1 g Jodmethylat des Lupinins wurde in Wasser gelöst und mit Silbersulfat versetzt. Die vom ausgeschiedenen Silberniederschlag abfiltrierte Lösung wurde mit Natriumamalgam in großem Ueberschuß auf dem Wasserbade in schwefelsaurer Lösung erhitzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Lösung stets sauer reagierte. Nach etwa 3 stündiger Einwirkung wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltriert. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether ging nichts hinein, die Reduktion war also negativ verlaufen, die Ringsprengung nicht erreicht. In der wässrigen Lösung wurde das unveränderte Ausgangsmaterial durch das Goldsalz charakterisiert. Das Goldsalz schmolz scharf bei 225°.

Optisches Verhalten des Lupinins.

K. Höllwig[1]) glaubte beobachtet zu haben, daß die spezifische Drehung des Lupinins bei fallender Konzentration zunähme. Dagegen behauptet Berend in einer im Archiv d. Pharm. 1897 veröffentlichten Arbeit gerade das Gegenteil.

Die genauen Untersuchungen bestätigten die Beobachtungen Höllwigs. Folgende Aufstellung gibt ein Bild von der spezifischen Drehung des Lupinins bei verschiedenen Konzentrationen. Die Untersuchung wurde in wässriger Lösung vorgenommen. Die Temperatur schwankte zwischen 14° und 15°. Für die erste bis dritte Konzen-

[1]) Diss. Marburg 1927.

tration wurde eine 2 dcm Röhre, für die vierte und fünfte eine 4 dcm Röhre benutzt. (Siehe Aufstellung von links nach rechts).

	15,66%	7,83%	3,91%	2,07%	1,13%
$[\alpha]_D$ =	− 25,66°	−26,94°	−27,32°	−27,54°	−27,62°.

Als Vergleich seien die Untersuchungsergebnisse Berends angeführt.

	3,16%	1,48%	0,89%
$[\alpha]_D$ =	− 26°	−23,7°	−20°

Für diese Untersuchungsergebnisse eine Erklärung zu finden, ist im theoretischen Teile dieser Arbeit versucht worden.

Die dort vertretene Ansicht konnte weiter dadurch bestätigt werden, daß die optische Aktivität in einem solchen Lösungsmittel untersucht wurde, das nicht zur Bildung von Lupiniumhydroxyd Veranlassung geben konnte. Verwandt wurde dazu Chloroform. Die Untersuchungen zeigten einmal, daß die Drehung geringer ist, und zweitens, daß sie auch bei verschiedener Konzentration konstant ist. Es ergaben sich folgende Werte.

	7,99%	4,64%	2,20%
$[\alpha]_D$ =	−23,28°	−23,41°	−23,52°

Vorliegende Arbeit wurde vom Wintersemester 1923/24 bis zum Wintersemester 1925/26 im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Sie wurde auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Gadamer in Angriff genommen und unter seiner Leitung durchgeführt. Herrn Geheimrat Gadamer spreche ich für seine Anregungen und die mir jederzeit gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, *Hermann Heinrich Karl Steinsiek*, wurde am 30. September 1894 in Stadthagen, Bundesstaat Schaumburg-Lippe, als Sohn des Rektors der Bürgerknabenschule zu Stadthagen *Hermann Steinsiek* geboren Ich besitze die Schaumburg-Lippe'sche Staatsangehörigkeit. Nach Besuch der Bürgerknabenschule meiner Heimatstadt besuchte ich von Sexta bis Obersekunda das Realprogymnasium zu Stadthagen und darauf die Prima des Realgymnasiums Adolphinum zu Bückeburg. Ostern 1913 bestand ich die Reifeprüfung Ich trat darauf als Eleve in die Ratsapotheke in Stadthagen ein. Bei Ausbruch des Krieges bestand ich das Apothekervorexamen und trat dann ins Heer zum Inf.-Rgt. 13 ein. März 1915 durch Granatsplitter am Bein und Fuß verwundet, kam ich in die Heimat zurück. Während meiner Genesung ließ ich mich mit Erlaubnis der Militärbehörde an der Universität Münster immatrikulieren und belegte einige Vorlesungen. Sobald ich wieder hergestellt war, rückte ich wieder ins Feld zum Inf.-Rgt. 158 aus und machte bei diesem Truppenteil den Weltkrieg bis zum Ende mit. Ich wurde zum Leutnant der Reserve befördert und mit der Führung einer Kompagnie beauftragt. An Kriegsauszeichnungen erhielt ich die Eisernen Kreuze I. u. II. Klasse, das Schaumburgisch-Lippische Kreuz für treue Dienste 1914 und das Verwundetenabzeichen. Nach Beendigung des Krieges trat ich am 1. Januar 1919 wieder als Assistent in die Ratsapotheke in Stadthagen ein und blieb hier bis zum Beginn des Studiums. Vom SS. 1921 bis WS. 1922/23 studierte ich in Marburg Pharmacie, Ende April 1923 bestand ich das Apotheker-Staatsexamen mit dem Prädikat gut. Von da ab widmete ich mich bis zum WS. 1925/26 dem Studium der Chemie am Pharm.-chem. Institut der Universität Marburg. Im November 1923 bestand ich das zweite chem. Verbandsexamen. Am 1. April 1926 übernahm ich die Leitung der Städt. Ratsapotheke zu Stadthagen. In dieser Stellung befinde ich mich heute noch.

Meine akademischen Lehrer waren:

Bonhoff, Claussen, Dieterle, Gadamer †, Krollpfeiffer, Nordhausen, Schaefer, Schenck.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.